

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-134987

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.CI.

H01M 4/02

H01M 4/60

H01M 10/40

(21)Application number : 05-305989

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1993

(72)Inventor : FUJII TOSHIHIGE  
OSAWA TOSHIYUKI  
KAHATA TOSHIYUKI  
KIMURA OKITOSHI  
KATAGIRI NOBUO

## (54) POSITIVE ELECTRODE MEMBER FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY USING THE MEMBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase a volume energy density and an energy capacity by providing a high polymer material which shows at least one kind of electrochemical oxidation/reduction reaction and is soluble in an organic solvent, a granular inorganic substance, and dopant.

**CONSTITUTION:** A solution B is prepared by dissolving polyaniline in Nmethylpyrrolidone and mixing V2O5 provided with an average particle diameter of 1  $\mu$  m. The solution B is mixed with a solution C, in which TCNQ is dissolved in a solvent prepared by mixing dimethoxyethane with propylene carbonate, and it is concentrated to 2/3 of its original volume, and then, it is mixed with ethoxydiethylene glycol acrylate and methylbenzoyl formate to be prepared as a solution D, and the solution D is applied on a polypropylene barrier wall adhering to an aluminum foil base board, and then, a high pressure mercury lamp irradiates it, and consequently a positive electrode member is provided. A polypropylene pore filter penetrated with a high polymer solid electrolyte composition is laminated to the positive electrode member, and a negative electrode in which lithium foil is adhered onto a copper plate is adhered thereto, and then, a barrier wall part is thermally fused and sealed.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-134987

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl. <sup>®</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/02	C			
4/60				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平5-305989	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成5年(1993)11月11日	(72)発明者	藤井 俊茂 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72)発明者	大澤 利幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72)発明者	加賀 利幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用正極部材および該部材を使用した二次電池

(57)【要約】

【目的】 体積エネルギー密度が高くエネルギー容量の大きな二次電池用正極部材及び該二次電池用正極部材を用いた二次電池の提供。

【構成】 少なくとも1種類の電気化学的に酸化還元反応を示し、かつ有機溶媒に可溶性の高分子材料、粒子状無機物質およびドーパントを有することを特徴とする二次電池用正極部材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類の電気化学的に酸化還元反応を示し、かつ有機溶媒に可溶性の高分子材料（以下、活物質1という）、粒子状無機物質（以下活物質2という）およびドーパント（以下、添加物Aという）を有することを特徴とする二次電池用正極部材。

【請求項2】 少なくとも1種類の活物質1および添加物Aを有する有機溶媒に活物質2を混合した混合液から作製された請求項1記載の二次電池用正極部材。

【請求項3】 有機溶媒中に活物質1、活物質2、添加物Aおよび重合性モノマーを混合した混合液に重合性モノマーを重合させ流動性を低下させた後、有機溶媒を蒸発、乾固させたものであることを特徴とする二次電池用正極部材。

【請求項4】 活物質1に対する活物質2の混合比が50～90%（重量比）である請求項2または3記載の二次電池用正極部材。

【請求項5】 混合液中の添加物A濃度が0.1mol/1以上、10mol/1以下である請求項2、3または4記載の二次電池用正極部材。

【請求項6】 二次電池用正極部材の作製に用いる有機溶媒が該二次電池用正極部材を使用する電池の電解液を配合したものである請求項2、3、4または5記載の二次電池用正極部材。

【請求項7】 二次電池用正極部材の作製に用いる添加物Aが、該二次電池用正極部材を使用する電池の電解液の電解質塩と同一である請求項2、3、4、5または6記載の二次電池用正極部材。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6または7記載の二次電池用正極部材を正極として用いたことを特徴とする二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は高い容量密度とエネルギー密度を有する二次電池用正極部材および該正極部材を使用した二次電池に関する。

## 【0002】

【従来技術】 近年リチウムを負極活物質として用いる二次電池が高エネルギー密度を有する二次電池として注目されている。リチウム電池の二次電池化には正極材料のサイクル特性、成形加工性、高エネルギー密度化が重要な課題となる。一般に、正極活物質としては遷移金属カルコゲン化合物、導電性高分子を挙げることができる。遷移金属カルコゲン化合物などの無機活物質のみでは導電性が悪く、また自己成形性がないため、導電助剤、バインダーを大量に添加する必要がある。そのために期待されるエネルギー密度を得ることが困難である。このため、軽量性、加工性などの利点をもつ導電性高分子を材料とする正極電極の開発が進められている。導電性高分子の例としてはポリアセチレン（例えば、特開昭56-136489）、ポリピロール（例えば、第25回電池討論会、講演要旨集、P2561・1984）、ポリアニリン（例えば、電気科学協会第50回大会、講演要旨集、P2281・1984）などが報告されている。特に、ポリアニリンを正極活物質として用いる電池は環境安全性にすぐれ、充放電容量が大きく、また耐久性にすぐれる等の理由から、近年注目を集めている。一般に、ポリアニリンの製造方法としては電気化学的酸化法と化学酸化法とが知られており、電気化学酸化によるときは、重合体は電極上にフィルムとして得られ、化学酸化法によるときは粉末として得られる。そこでかかるフィルムや、あるいは粉末の成形物を用いた水系又は非水溶剤系の電池が、従来、例えば、A. G. McDiarmaidらACS [Polymer Preprints, 25, No. 2, 248 (1984)]、木谷ら[電気化学および工業物理化学、53(8), 592 (1985)]、小浦ら[電気化学および工業物理化学55(5), 386 (1987)]、特開昭61-200669号公報等に種々報告されている。このような従来のポリアニリンを用いる電池において、電気化学的にポリアニリンを得るときはポリアニリンが電極上に多孔質膜として析出するのでこれをそのまま電極として用いることができ、従って電池の組立ても比較的容易である。しかし、電気化学的方法によるポリアニリンの製造には多大の電気エネルギーを必要とするため工業的に不利であるうえに、得られる多孔質膜の強度が低く、また、電極から容易に脱落するために種々の後加工が困難である。大面積のフィルムの製造も容易ではない。他方、前述したように化学酸化法によるポリアニリンは、通常粉末として得られるので、電極として用いるには粉末を加圧成形等の手段にて加工せざるを得ず、しかも得られる成形物は脆く、割れやすいため薄膜化が容易ではない。これらの手法で得られたポリアニリンは100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示すなどの利点があるが、密度が低いため体積あたりのエネルギー密度が低いという欠点をもつ。また、樋口ら（特開平2-220373）により、本来有機溶剤に不溶性とされた導電性ポリアニリンをN-メチルピロリドン中に溶解させ製膜溶液とし、この製膜溶液を適宜の支持基材上に塗布した後、乾燥させることにより多孔質膜を得るという方法が提案されている。この方法によって得られた膜は50μm以下の薄膜においては前述の電気化学的酸化法や化学酸化法で得られたポリアニリン膜に比べフレキシブルな膜となり、密にパッキングされた膜となるため体積エネルギー密度も高くなる。しかし、膜厚が50μm以下であれば支持基材の金属箔の厚みとほとんど変わらない膜厚となり、活物質自体の体積当りのエネルギー密度が多少高くなつたとしても基材込みのエネルギー密度としては低くなり塗布法を用いる意義が薄れてしまう。そこで、この塗布法を充分に活用するためには50μm

以上の厚膜の作製が不可欠となる。しかし、50  $\mu\text{m}$  以上の膜厚では比較的密にパッキングされた膜であるために膜内部のイオン拡散性及び液の浸透性に劣り、100  $\mu\text{m}$  以上の膜厚では充分に活物質としての機能を示さなくなる。また、100  $\mu\text{m}$  以上の膜では膜の内部応力が大きくなり、支持基材からの剥離や膜のひび割れがおこりやすくなる。上記のように目的とする体積エネルギー密度の高い二次電池用正極の作製は従来の方法では非常に困難である。

#### 【0003】

【目的】本発明は前記のような従来技術の問題点を解消した二次電池用正極部材を提供し、かつ、体積エネルギー密度が高くエネルギー容量の大きな二次電池の提供を目的とする。

#### 【0004】

【構成】本発明の特徴の1つは、活物質1および添加物Aを溶解した有機溶媒中に少なくとも1種類の活物質2を分散させた分散液〔以下、(A)液という〕から形成した二次電池用正極部材にある。すなわち、本発明者らは前記二次電池用正極部材を二次電池の正極として用いた場合に高い導電性を有し、かつ高い効率で充放電が行われることを見い出した。特に、活物質1に対する活物質2の混合比を50～90%の重量比とし活物質2を実質的に均質に分散させることにより、体積エネルギー密度は著しい向上を示す。重量比が50%以下だとあまり大きなエネルギー密度の向上はみられず、90%以上だと結着力および導電性が欠如し充分な性能をひきだすことが不可能となる。

【0005】前記活物質1としては、例えばポリアニリン類、ポリアニリノアニリン類、ポリピロール類、ポリアセチレン類等導電性高分子材料がある。これらの中でも重量当りの電気容量が比較的大きく、さらに比較的安定に充放電を行うことができるポリアニリンが好ましい。これら高分子材料はポリアルキルチオフェン、ジメチルホルアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶解して使用される。

【0006】また、ドーパント(添加物A)としてはハロゲン、ルイス酸、プロトン酸、有機電子受容体(有機アクセプター)、電解質塩等が挙げられる。陰イオンとしてドーパントとなるものは、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{A}_9\text{F}_6^-$ 、 $\text{SbCl}_6^-$ のようなVa属の元素のハロゲン化物アニオン； $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BR}_4^-$ (R:フェニル基、アルキル基)のようなIIa属の元素のハロゲン化物アニオン； $\text{ClO}_4^-$ のような過塩素酸アニオン； $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ のようなハロゲンアニオン、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ などが例示できる。陽イオンとしては、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ のようなアルカリ金属イオン、 $(\text{R}_4\text{N})^+$ (R:炭素数1～20の炭化水素基)等が例示できる。上記のドーパントを与える電解質塩の具体例としては $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{K}$

$\text{I}$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KSbF}_6$ 、 $\text{KAsF}_6$ 、 $\text{KCIO}_4$ 、 $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]^+ \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ 、 $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]^+ \cdot \text{BF}_4^-$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などを挙げることができる。有機アクセプターとしては2、3-ジクロロ-5、6-ジシアノパラベンゾギノン(DDQ)、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、テトラシアノエチレン(TCNE)等を挙げることができる。ここで、A溶液中の前記添加物A濃度は0.1mol/l以上、10mol/l以下、好ましくは、0.5mol/l以上、6mol/l以下となるような量である。前記濃度が、0.1mol/l以下では、膜の導電性の向上、充放電効率の向上に大きな効果が期待できず、10mol/l以上だと塩が溶けきらずに析出をおこしかえって効率やエネルギー容量の降下を招く。

【0007】以上のようにして得られた溶液又は分散液は任意の形状の二次電池用正極に成形して用いることができ、例えば正極部材を支持基材に塗布し、乾燥させることによりシート状電極を作製することができる。特にその体積当りのエネルギー密度が大きいため、前記のような薄膜状のシート状電極とシート状二次電池用電極として用いることが好ましい。すなわち、シート状二次電池は非常に薄い電池であるためその厚みにおいて集電体基板や外装材がその割合の多くを占め、電極活物質の占める割合は積層タイプの厚みの大きい電池に比べ非常に小さくなる。このことはエネルギー密度の大きな活物質をシート状二次電池に採用しても電池全体で見た体積当りのエネルギー密度は非常に小さくなることを示す。したがって、シート状二次電池においてエネルギー密度を上げるには体積エネルギー密度がより大きな活物質をできるだけ厚く集電体基板上に支持させる必要がある。活物質の体積エネルギー密度の大きさによっても異なるが、通常その厚みは50  $\mu\text{m}$  以上である必要があり、それ以下の膜厚の活物質であれば集電体基板を20  $\mu\text{m}$  という薄板にしてもセパレーター、外装材等が存在するためその実装効率は50%以下となる。

【0008】本発明の前記正極部材は膜厚を50  $\mu\text{m}$  以上としてもその体積当りのエネルギー密度の低下は見られず、かつフレキシブルな膜であるため支持基材からの剥離や膜のひび割れが生ずることがなくシート状電池に適した二次電池用正極であることを見い出した。以上のようにして得られた本発明の電極部材は50  $\mu\text{m}$  以上の膜厚においてもイオンの拡散性が非常に良くなり膜の性能の低下はみられなかった。しかし、膜の外観は100  $\mu\text{m}$  を超えたあたりから表面に入るひびがみえはじめ、200  $\mu\text{m}$  になるとかなり大きなひびが入ることがある。また、膜厚が大きくなるにつれてフレキシブル性が低下する。そこで本発明においては、電極部材の薄膜を完全に乾固させる前に流動性をなくさせた膜を完全に乾固させたものを電極とすることにより高エネルギー密度

をもち、かつ  $100 \mu\text{m}$  を超えた膜においてもフレキシブル性を損なわないという事を見い出した。前記の膜の流動性の低下は、例えば電極材料中に重合性モノマー、例えばエトキシジエチレングリコールアクリレートを含有させ、該モノマーを重合させる事により行うことができる。また、上記の正極部材で作製したシート状薄型二次電池用正極はそのまま該電極を構成する集電体基板を電池の外装材の少なくとも一部として用いることができ、電池を構成する部材の厚みをより小さくすることが可能となり、かつ該電池のエネルギー密度も著しく向上させることができる。また、前記電解質塩は、該正極の電池系において用いる電解質塩と同一のものを用いることにより非常に安定した充放電挙動を示す正極となることを見い出した。前記電解質塩の溶解方法としては活物質1の有機溶媒液に前記電解質塩を溶解、好ましくは粉末状で溶解させるが、前記溶液に電池系において実際に使用する電解液を混合することにより電解質塩の溶解が非常に簡便になり、活物質に対して電解質がなじみ易くなりさらに安定性が期待される。

【0009】以下本発明のシート状薄型二次電池の構成を具体的に説明する。正極活物質1としては、前記したような導電性高分子があげられ、また正極活物質2としては、遷移金属のカルコゲン化合物である、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_6$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ および $\text{MoO}_3$ などの酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{FeS}$ 、および $\text{MoS}_3$ などの硫化物ならびに $\text{NbSe}_3$ などのセレン化合物、 $\text{V}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ とアルカリ金属との複合酸化物を液に分散しシート化したものがあげられる。前記正極形成成分には、必要に応じてさらに導電助剤を添加することができる。このような導電助剤としては、アセチレンブラック、アニリンブラック、活性炭、グラファイト粉末などの導電性炭素粉末、PAN、ピッチ、セルロース、フェノールなどを出発原料とした炭素体、炭素繊維、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ などの金属酸化物粉末、ステンレス、ニッケルなどの金属粉末、繊維が挙げられる。これらの導電助剤に要求される特性として高い電気伝導度に加え少ない添加量での効果が要求される。また遷移金属のカルコゲン化合物と導電性高分子との複合体をシート化したものも用いることができる。負極を構成する負極活物質としては、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 等のアルカリ金属、 $\text{Li}$ と $\text{Al}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$ との合金、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリビリジン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンキシリレン、ヘキサクロロブタジエンの還元重合体等の高分子材料、炭素体、グラファイトを挙げることができる。

【0010】電解質としては電解質塩と溶媒からなる電解液、固体電解質を例示できるが、液漏れ防止、正負極間の密度、間隔を一定に保つために高分子固体電解質を用いることが好ましい。電解液を使用する場合は、セパ

レーターに電解液を含有させて使用することが好ましい。電解質溶液を構成する溶媒としては、特に限定はされないが、比較的極性の大きい溶媒が好適に用いられる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキサン、トリエチルfosfate、トリエチルfosfate、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール、スルフォラン、ジクロロエタン、クロルベンゼン、ニトロベンゼンなどの有機溶媒の1種または2種以上の混合物を挙げることができる。

【0011】セパレーターとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられる。例えば、ガラス繊維フィルタ；ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子ポアフィルタ、不織布；あるいはガラス繊維とこれらの高分子からなる不織布を用いることができる。セパレーターは、前記したように融着性フィルムとして兼用することができる。

【0012】固体電解質としては無機系、有機系のものが挙げられるが、フレキシビリティなどの点で有機系のものが例示される。例えば無機系では $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{LiI}$ などの金属ハロゲン化物、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ 等が挙げられる。又有機系では、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリラルアミド等をポリマーマトリックス中に溶解せしめた複合体、あるいはこれらの架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子電解質、あるいは高分子量重合体に電解液を含有させた高分子固体電解質が挙げられ、固体電解質はそれのみで使用しても良いが電流密度の均一化、短絡の防止を目的としてセパレーターと複合して使用することが好ましい。集電体としては、ニッケル、チタン、銅、ステンレス鋼、アルミニウムなどの金属フィルムを集電体と同時に基板として用いることが好ましく、特にアルミニウムは安価、軽量であり、導電性が高いため最も好ましい。

【0013】本発明の電池で用いる隔壁（フレーム）としては、絶縁体で電池要素と反応性がなく集電体あるいは外装と接着可能なものが用いられる。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエチルなどの樹脂層及び接着層とから構成される。接着層としては変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン等の熱融着性樹脂、エポキシ系、アクリル系、セラミック系接着剤が例示できる。これらの中から樹脂層としてポリエチレン、ポリプロピレン、接着層として変性ポリエチレン、

変性ポリプロピレンの組合せが集電体との接着性、安定性の点で最も好ましい。以下に、本発明を具体的に実施例により説明するが、ただし、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

#### 【0014】

##### 【実施例】

###### 実施例1

N-メチルピロリドンに13wt%の濃度になるように化学重合して得たポリアニリン（以下PANIという）粉末を溶解し、該溶液に平均粒子径1μmの五酸化バナジウム（以下V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>という）粉末をPANIに対しPANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=3/7の重量比で混合した（B液）。次にプロピレンカーボネート（PC）/ジメトキシエタン（DME）=7/3の体積比で混合された溶媒にTCNQを1mol/1の濃度になるように溶解しフレームで仕切られた基板上に注ぎ完全乾固させて膜厚を100μmとする正極部材（c）を作る以外は実施例1と同様にして正極部材および該正極部材を使用したシート状薄型電池を作成した。この時正極部材（c）のエネルギー密度は160mAh/cm<sup>3</sup>であった。その後、本電池の折り曲げ試験を行ったが、特にその性能に変化は見られなかった。

この該混合液を100℃で体積が2/3になるまで溶媒を蒸発させた後、エトキシジエチレングリコールアクリレートを19.2mol%，メチルベンゾイルフォーメートを0.8mol%混合したものを塗布液（D）とした。また、図1に示すように140×140mm、厚さ30μmのアルミ箔基板（a）上に、外形140×140mmで、厚さ350μmのポリプロピレン隔壁（b）を熱融着により接着した。次に、塗布液（D）を上記のポリプロピレン隔壁（b）で仕切られた基板（d）上に液の厚みが30～300μmになるように膜厚をそれぞれ変え、液面が平らになったのを確認後、高圧水銀灯を照射したものを正極部材（c）とした。次に3MLiBF<sub>4</sub>/（プロピレンカーボネート+ジメトキシエタン）（体積比7:3）の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレートを19.2%、メチルベンゾイルフォーメートを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を25μmのポリプロピレンポアフィルター（商品名セルガード）に浸透させたものを正極部材（c）に積層させ高圧水銀灯を再び照射しゲル化させ、正極部材（d）とした。一方、140×140mm、厚さ30μmの銅板（e）上に導電性接着剤で100μmのLi箔（f）を貼り合わせ、Li上に上述した高分子固体電解質組成物を塗布した後、高圧水銀灯を照射し、Li上に電解質を積層した。図2に示すように正極/電解質を積層した電極部材（d）と負極（Li）/電解質を積層した集電体基板付き負極（g）とを貼り合わせ隔壁部分を熱融着し封止を行い、140mm×140mm×0.30～0.50mmのシート状薄型電池を作成した。本電池を3.7Vまで充電後、50mA、2.5Vまで放電を行った結果を図3に示す。膜厚が増すほどシート電池のエネルギー密度は増加した。その後、本電池の折り曲げ試験を行ったが、特にその性能に変化は見られなかった。

#### 【0015】実施例2

正極部材の調整においてB液とC液とを混合し、フレームで仕切られた基板上に注ぎ完全乾固させて膜厚を100μmとする正極部材（c）を作る以外は実施例1と同様にして正極部材および該正極部材を使用したシート状薄型電池を作成した。この時正極部材（c）のエネルギー密度は160mAh/cm<sup>3</sup>であった。その後、本電池の折り曲げ試験を行ったが、特にその性能に変化は見られなかった。

#### 【0016】実施例3

正極部材の調整においてB液にTCNQを1mol/1の濃度になるように溶解しフレームで仕切られた基板上に注ぎ完全乾固させて膜厚を100μmとする以外は実施例1と同様にして正極部材および該正極部材を使用したシート状薄型電池を作成した。この時、正極部材（c）のエネルギー密度は130mAh/cm<sup>3</sup>であった。その後、本電池の折り曲げ試験を行ったが、特にその性能に変化は見られなかった。

#### 【0017】実施例4

化学重合で得たPANI粉末をヨウ素ガスにさらすことによってドーピングさせたPANIを用いる以外は実施例1と同様にして正極部材および該正極部材を使用したシート状薄型電池を作成した。この時正極部材（c）のエネルギー密度は135mAh/cm<sup>3</sup>であった。その後、本電池の折り曲げ試験を行ったが特にその性能に変化は見られなかった。

#### 【0018】比較例1

C液をB液と混合しない以外は実施例1と同様に正極部材及び該正極部材を使用してシート状薄型電池を作製した。その際に正極部材の膜厚を30～300μmと変えて活物質単体と正極部材（c）の体積当りのエネルギー密度を測定し、その結果を図4に示す。

#### 【0019】比較例2

五酸化バナジウムを混合しないが、他は実施例1と同様にして正極部材および該正極部材を使用してシート状薄型電池を作成した。その際に正極部材の膜厚は100μmとした。この時、正極部材（c）のエネルギー密度は70mAh/cm<sup>3</sup>であった。その後、本電池の折り曲げ試験を行ったが、特にその性能に変化は見られなかった。

#### 【0020】

【効果】本発明によると、厚膜化によるイオン拡散性および液の浸透性の低下、更にはひび割れの問題が解消され、かつ高い容量密度とエネルギー密度を有する厚膜のシート状二次電極用正極部材および該正極部材を正極とした高エネルギー密度の二次電池が得られた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の正極部材の構成部材および該正極部材の製法工程を説明する図である。

【図2】実施例1の張り合わせ前の正極部材と集電体基板付き負極を説明する図である。

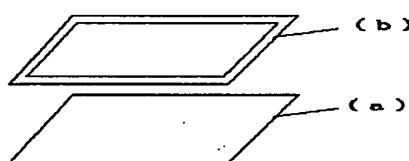
【図3】実施例1の正極部材(c)の体積当たりのエネルギー密度( $\text{mA h}/\text{cm}^3$ )および活物質単体の体積当たりのエネルギー密度( $\text{mA h}/\text{cm}^3$ )を示す図である。

【図4】比較例1の正極部材(c)の体積当たりのエネルギー密度( $\text{mA h}/\text{cm}^3$ )および活物質単体の体積当たりのエネルギー密度( $\text{mA h}/\text{cm}^3$ )を示す図である。

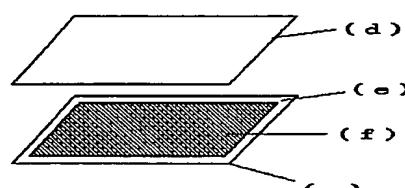
【符号の説明】

- (a) アルミ箔
- (b) ポリプロピレン隔壁
- (c) 実施例1の塗布液(D)で形成した正極部材
- (d) 前記(c)の正極部材に高分子固体電解質組成物を浸透ゲル化させた正極部材
- (e) 銅基板
- (f) Li箔
- (g) 集電体基板付き負極
- (D) 正極部材塗布液

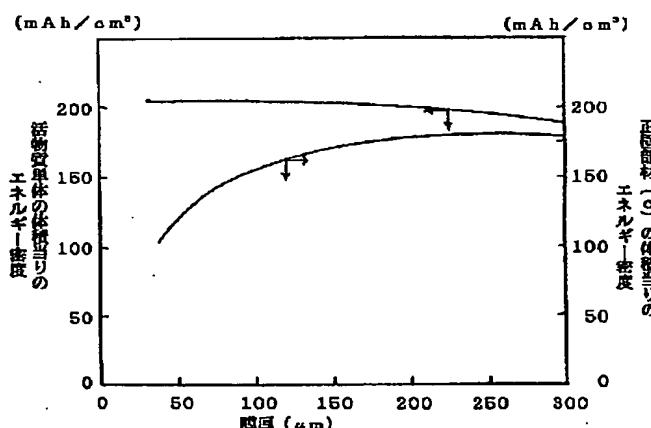
【図1】



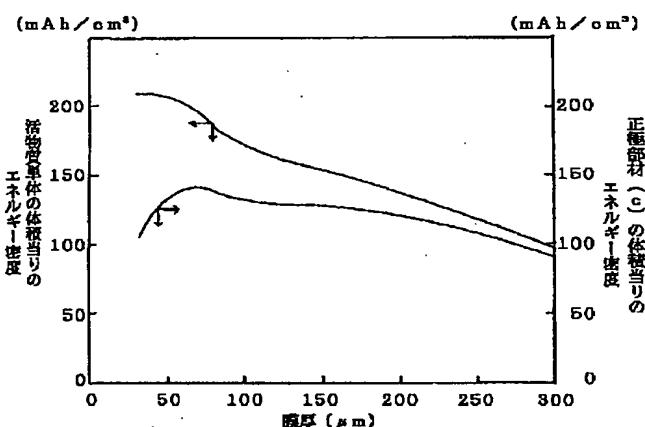
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 興利

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 片桐 伸夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内